

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-224734

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月19日

B 01 J 20/10

A-6939-4G

A 61 L 9/16

D-6779-4C

B 01 D 53/04

A-8516-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 吸着及び脱臭特性を有する紙

⑯ 特 願 昭62-58738

⑰ 出 願 昭62(1987)3月16日

⑱ 発 明 者 早 川 春 仁 東京都狛江市岩戸南1-4-17 狛江コーポラス121号

⑲ 発 明 者 津 田 宏 司 神奈川県藤沢市辻堂東海岸3-4-9 朝日石綿浜見清風寮

⑳ 発 明 者 藤 井 武 神奈川県藤沢市辻堂東海岸3-4-9 朝日石綿浜見清風寮

㉑ 出 願 人 株式会社アスク 東京都中央区銀座7丁目10番6号

㉒ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

吸着及び脱臭特性を有する紙

2. 特許請求の範囲

(1). セピオライト繊維状物を粉碎したものからなる繊維状物又は粉末状物を有し、紙状に形成されたことを特徴とする吸着及び脱臭特性を有する紙

(2). 前記繊維状物又は粉末状物を全体の25～65%の範囲で含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の吸着及び脱臭特性を有する紙。

(3). 前記セピオライトは、加熱及び脱水処理を行っていることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の吸着及び脱臭特性を有する紙。

(4). 化学消臭剤をその内部に含んでいることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項の何れかに記載の吸着及び脱臭特性を有する紙。

(5). その表面及び内部に液体状の化学消臭剤を含んでいることを特徴とする特許請求の範囲第1

項乃至第3項の何れかに記載の吸着及び脱臭特性を有する紙。

(6). 芳香物質を含んでいることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第5項の何れかに記載の吸着及び脱臭特性を有する紙。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は、吸着及び脱臭特性を有する紙に関し、特に、セピオライトの繊維状物又は粉末状物を用いて吸着及び脱臭特性を有する紙に関するものである。

b. 従来の技術

従来、用いられていたこの種の吸着及び脱臭特性を有する紙としては、種々の構成が提案されているが、これらの提案を大まかに分けると、活性炭を含む紙及び不織布状の紙、未処理の普通の紙に化学消臭剤を含浸させることにより、脱臭特性を持たせたもの等がある。

これらの従来例として、その代表的な構成について述べると、パルプスラリーに微細粒結晶性オ

ルソリン酸アンモニウムを混合し、この混合スラリーを抄紙したアンモニアを吸着するシート状物質（特開昭59-95931号公報に開示）、バルブに吸着媒体として微粉活性炭を混入した吸着物質含有紙、海泡石を微細に分割した吸着媒粉末を含有した吸着物質含有紙（特開昭53-6611号公報に開示）などが提案されている。

さらに、セルローズ繊維と、このセルローズ繊維100重量部に対して50ないし3000重量部の非晶質部を有する珪酸マグネシウム質粘土鉱物とを主成分としてなる吸着材料（特開昭61-136438号）が提案されている。

#### c. 発明が解決しようとする問題点

従来の吸着及び脱臭特性を有する紙は、以上のように相成されていたため、次のような種々の問題点を有していた。

(1). まず、活性炭を含む紙は色が黒色となり、吸着性も硫黄系化合物の吸着性に優れているが、アンモニア系の吸着性は小さく、従って脱臭特性は有するが、消臭性は有していない。

-3-

#### d. 問題点を解決するための手段

本発明による吸着及び脱臭特性を有する紙は、セピオライト繊維状物を粉砕したものからなる繊維状物又は粉末状物を有し、紙状に形成された相成である。

#### e. 作用

本発明による吸着及び脱臭特性を有する紙においては、セピオライトの結晶構造が断面で見ると無数の細多孔質であるため、吸着及び脱臭効果に役れている。

又、用途に応じて形状の変更や他の材料と組み合わせ、複合効果を持たせることにより、湿気の吸着剤、アンモニアや硫化水素等の悪臭の脱臭及び消臭材料として広く利用することができる。

#### f. 実施例

以下、図面と共に本発明による吸着及び脱臭特性を有する紙の好適な実施例について詳細に説明する。

本発明において用いられたセピオライトは、大まかには二種類の産状に分けられる。

(2). 又、有機繊維からなる不織布の場合、吸水潤滑剤を含んでいるため、吸水性に優れた特性は有するが、脱臭性はなく、一般に化学消臭剤等との複合化を必要としている。

(3). 又、普通の紙に後加工で脱臭性の機能を付加したものは、表面が比較的平滑であり、悪臭ガス等を捉える働きをする孔の存在が極めて少ないため、吸着特性は小さく、化学消臭剤の担体としての機能が小であることが現実の状態である。

(4). 又、セピオライトを含む紙は存在するが、これは、セピオライトが繊維状であること、並びに、耐熱性を有するが故に、機械的強度及び耐熱性が要求されるガasket材料へ主として利用されており、セピオライトの多孔質性に基づく吸着特性を有効に利用した吸着及び脱臭性を持たせた紙は、未だ存在していない。

本発明は、以上のような問題点を解決するためになされたもので、特に、セピオライトの繊維状物又は粉末状物を用いて吸着及び脱臭特性を有する紙を提供することを目的とする。

-4-

その一つは、エバロライト型の鉱床として産出し、他は二次鉱床として産するものである。

この二次鉱床として産出するセピオライトは、ドロマイト鉱床中のクラックや断層中へ水に溶解した珪酸分が移動して二次的に結晶化した鉱床であり、いわゆる、Mountain Leather、Mountain cork及びMountain wood等と呼ばれているものである。

これらの産地としては、スペイン、トルコ、アメリカのネバダ州、中国の湖南省などが産地として知られている。

これらの天然のセピオライトの組成は、産地により異なるが、例えば、スペイン産の場合、 $\text{SiO}_2$ が52～55%、 $\text{H}_2\text{O}$ が15～25%、結晶水が10～12%である。

又、中国産の場合、 $\text{SiO}_2$ が37～43%、 $\text{CaO}$ が12～16%、 $\text{H}_2\text{O}$ が17～20%、結晶水が15～20%となっている。

このセピオライトは、Mountain Leatherと呼称されるように、非常に柔軟性に富んだ鉱物であり、

この性質はその結晶構造にトンネルを有していること、繊維間や繊維内のトンネルに水分子を結晶水として有していること、並びに、 $\text{SiO}_4$ 四面体の反転があることが相乗して現われているものと考えられる。

その吸着性能については、前述のトンネル構造によるものであり、ゼオライト様の結晶水を有しているからである。

結晶内のトンネルに基づく細孔容積は、せいぜい  $0.1 \text{ ml/g}$  程度で、約  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  程度である。

特に、 $200 \text{ \AA}$  付近の細孔に特徴があり、その細孔容積は  $0.8 \text{ ml/g}$  と大変大きい容量を示している。この領域の細孔は、いわゆる transitional pore (トラジショナル ポアー) と云われるもので、ガス状分子を吸着するミクロポアーとは異なり、液状のものを最小径の毛細管現象で吸い上げるような性質を持っている。

このトラジショナル ポアーの部分は、約  $700^\circ\text{C}$  程度に加熱したものでも大きく変化することはないので、これは各繊維間に出来る空隙に

よる細孔と考えられる。

尚、このセピオライトの産出形態としては、繊維状や粉末が集合した泥板状となっているので、採鉱後、粉碎及び解砕等の処理が必要である。

次に、加工後のセピオライトと天然のゼオライトの特性表は次の通りである。

	セピオライト1	ゼオライト(天然)
組成	珪酸マグネシウム	アルミノ珪酸アルカリ
形状	繊維状結晶	三次元結晶
細孔	一次元トンネル	三次元筒状
	$10.0 \times 3.6 \text{ \AA}$	$\sim 4.0 \text{ \AA}$
比表面積 $\text{m}^2/\text{g}$	200~300	130~189
交換量 (イオン交換) $\text{meq}/100\text{g}$	$\sim 20$	150~180
交換種	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$
分子篩性	イソプロピルの分離	n-ヘプタンの分離
吸湿性	中	強
吸水量 (%)	80~120	35
吸油量 $\text{ml}/100\text{g}$	220~280	—
固体酸性	有	無—有 (イオン交換体)
脱色力	有	無
水分酸性	有	無

-7-

本発明による紙の主成分であるセピオライトは、繊維状、粉末状のいずれでも用いることが出来、繊維状物の場合は、ターボミル、ハンマーミル等で出来るだけ繊維を傷めない様に粉碎し、繊維を解砕状態にし、柔軟性を有する繊維とする。

又、粉末状物の場合も、ターボミル、ハンマーミル等を用いて  $100 \sim 300$  メッシュの粉状に粉碎する。この粉末状物はこのままの状態で使用することができるが、その吸着特性を向上させるために、 $500 \sim 600^\circ\text{C}$  の雰囲気中で  $20 \sim 30$  分間焼成し、付着水を完全に除去し、活性化させたものを用いるとより効果的である。

従って、実際には、前述のセピオライトの粉末状物又は繊維状物にセルローズパルプを混合し、この混合は製紙用ビーター、バルバー等を用いて湿式で行い、シート成型には一般の抄紙機を用いている。

この場合、セピオライトとセルローズの混合比率は、セピオライト  $100$  重量部に対してセルローズパルプ  $40 \sim 400$  重量部であることが好ま

-8-

しく、これはセルローズが  $40$  重量部以下であると、セピオライトが水中で分散し、高粘度の懸濁液 (サスペンション) となることにより、抄紙工程において、セルローズ繊維に対し、目づめの作用を有することになって排水性が阻害されて、抄紙速度が極度に低下するか又は不可能となる。

又、前述と逆に、セルローズの比率が  $400$  部以上に高くなると、紙の中に占めるセピオライトの含有量が少なくなり、吸着性が極めて小さくなる。

又、本発明による紙の脱臭特性を複合強化するために、紙の内部に化学消臭剤 (例えば、大日精化製の有機酸をベースとした複合物) の溶液を表面に吹付け、又は、含浸によって紙に含ませることができる。

さらに、本発明による紙は、消臭剤及び芳香物質の担持材料として優れた性質を有しているので、芳香剤を表面に後加工することにより長期間の有効性を保持することが出来る。

次に本発明による吸着及び脱臭特性を有する紙

を製造するための具体的な実施例について説明する。

#### 実施例 1

セビオライトの繊維状物を粉碎して解繊したもので、ロータップ分級篩分け試験の結果、下表のデータが得られた。

ロータップ篩分け試験

篩目	4メッシュ	10	20	32	65	100	pan
%	0.6	15.3	29.4	19.1	5.9	1.4	28.3

前述のセビオライト繊維100部に対し、セルローズパルプ150部、有機系バインダー2.5部を4000部の水と混合し、実験用ビーターを用いて均一なスラリーを調整した。

これを手すきの抄紙機を用いて抄造し、脱水乾燥し、厚さ0.8mm、密度0.42g/cm<sup>3</sup>の紙が得られた。

#### 実施例 2

セビオライトの粉末状物を500～600℃の雰囲気中で20分間焼成したものを、粉碎して100～300メッシュの微粉とし、このセビオ

ライト100部に対し、セルローズパルプ230部、有機系バインダー2.5部を4000部の水と混合し、実施例1と同様の操作により厚さ0.8mm、密度0.45g/cm<sup>3</sup>の紙が得られた。

#### 実施例 3

実施例2によって得られた組成に対して、化学消臭剤（大日精化ダイムシュー、有機酸の複合タイプ、粉末状）5部をビーターで混合し、実施例1と同様の操作によって厚さ0.8mm、密度0.45g/cm<sup>3</sup>の紙が得られた。

#### 実施例 4

実施例2で得られた紙を、化学消臭剤（大日精化ダイムシュー、有機酸の複合タイプ、液状）の1%液に含浸し、乾燥させて、この化学消臭剤を含有した紙が得られた。

前記紙の脱臭特性を把握するために、アンモニア、トリメチルアミン及び硫化水素に対する特性試験を下記の方法で行い、顕著な脱臭効果を確認した。

#### 特性試験 A（アンモニアの脱臭）

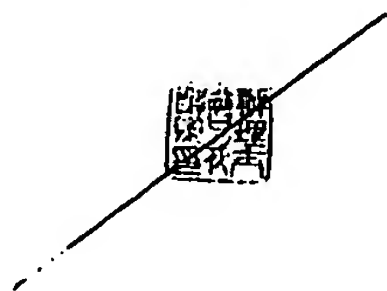
-11-

300ml容量の三角フラスコに、28%アンモニア水10μlを採取して完全にガス化させた後、サンプル50×100mm1枚を投入し、25℃に保存し、所定の時間経過後、北川式ガス検知管を用いて、フラスコ内のアンモニア残存濃度を測定した。

#### 特性試験 B（トリメチルアミンの脱臭）

300ml容量の三角フラスコに0.6%トリメチルアミン水溶液10μlを採取して、完全にガス化させた後、サンプル50×100mm1枚を投入し、25℃に保存し、所定の時間経過後、北川式ガス検知器を用いて、フラスコ内のトリメチルアミン残存濃度を測定した。

前述の各薬品（アンモニア、トリメチルアミン及び硫化水素）に対する消臭結果は次の通りである。



-13-

-12-

薬品名		5分後	30分後	120分後
アンモニア	ブランク	9500	6800	4900
	サンプル	550	23	3
トリテルアミン	ブランク	14	11	8
	サンプル	Trace	ND	ND

Traceは痕跡 (ppm)

ND は検出されず

薬品名		1日後	3日後	7日後
硫化水素	ブランク	120	80	50
	サンプル	Trace	ND	ND

Traceは痕跡 (ppm)

ND は検出されず

さらに、アンモニア及び硫化水素に対して、前記ダイムシュー5002FZのケント紙(1)造工品を用いた場合の消臭結果は、第1図及び第2図に示す通りである。

#### g. 発明の効果

本発明による吸着及び消臭特性を有する紙は、以上のように構成されているため、次のような効果を得ることができる。

(1). セピオライトの繊維状物を粉碎して解繊したものを用いているため、無数の細孔を有しており、十分な吸着及び脱臭性を有すると共に、消臭性及び芳香性をもたせるための化学消臭剤や芳香物質を担持することができ、吸着及び脱臭の他に、消臭及び芳香作用を十分に得ることができる。

(2). 従って、本発明による紙は、その吸着及び脱臭性等を利用することにより、くつ中敷、消臭・吸湿マット、脱臭用壁掛、脱臭マット、脱臭・芳香紙及びオイル脱臭装置等への応用が可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、本発明による紙のアンモニア及び硫化水素に対する消臭結果を示すための特性図である。

特許出願人 朝日石綿工業株式会社

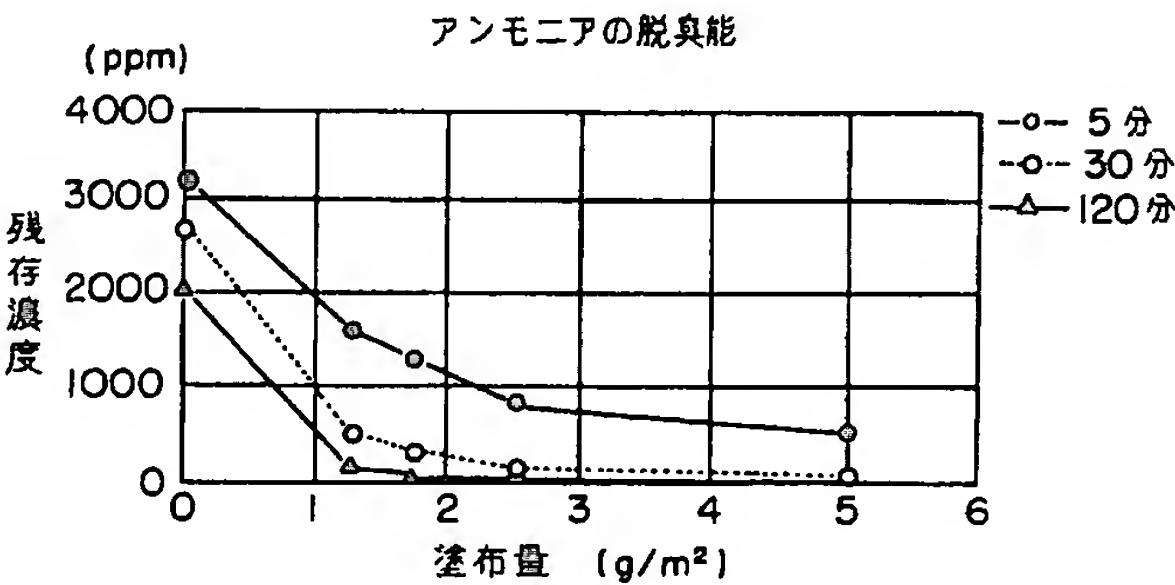
代理人 曾 我 道 照



-15-

第1図

ダイムシュー5002FZのケント紙(1)塗工品の脱臭能



第2図

硫化水素の脱臭能

